

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-005347

(43)Date of publication of application : 08.01.2003

(51)Int.Cl. G03F 1/08  
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-192958

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.2001

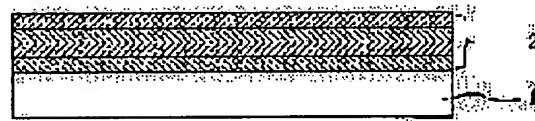
(72)Inventor : KANEKO HIDEO  
INAZUKI SADAOMI  
TSUKAMOTO TETSUSHI  
OKAZAKI SATOSHI

(54) PHASE SHIFTING MASK BLANK AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high quality phase shifting mask blank having improved chemical resistance by forming a film comprising alternately stacked two or more films different from each other in composition containing at least one selected from metals, silicon, oxygen and nitrogen.

SOLUTION: In the phase shifting mask blank with a phase shifting film formed on a transparent substrate, the phase shifting film comprises a film formed by alternately stacking two or more films different from each other in film composition containing at least one selected from metals, silicon, oxygen and nitrogen.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.07.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-5347

(P2003-5347A)

(43) 公開日 平成15年1月8日 (2003.1.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

G 0 3 F 1/08

G 0 3 F 1/08

A 2 H 0 9 5

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 P

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2001-192958 (P2001-192958)

(22) 出願日

平成13年6月26日 (2001.6.26)

(71) 出願人

000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者

金子 英雄

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

(74) 代理人

100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位相シフトマスクブランク及びその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 透明基板上に位相シフト膜が形成された位相シフトマスクブランクにおいて、前記位相シフト膜は、金属、珪素、酸素及び窒素から選ばれる少なくとも1種を含む互いに膜組成が異なる2種以上の膜が交互に積層された互層膜よりなることを特徴とする位相シフトマスクブランク。

【効果】 本発明によれば、金属、珪素、酸素及び窒素から選ばれる少なくとも1種を含む互いに組成の異なる2種以上の膜が交互に積層された互層膜を形成することによって、耐薬品性が改良された高品質の位相シフトマスクブランクを提供することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に位相シフト膜が形成された位相シフトマスクブランクにおいて、前記位相シフト膜は、金属、珪素、酸素及び窒素から選ばれる少なくとも1種を含む互いに膜組成が異なる2種以上の膜が交互に積層された互層膜よりなることを特徴とする位相シフトマスクブランク。

【請求項2】 前記位相シフト膜は、モリブデンシリサイドの窒化物とモリブデンシリサイドの酸化窒化物の互層膜である請求項1記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項3】 前記互層膜を透過する露光光の位相を $180 \pm 5$ 度変換し、かつ、透過率が3~40%である請求項1又は2記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項4】 透明基板上に位相シフト膜が形成された位相シフトマスクブランクの製造方法において、前記位相シフト膜として、金属シリサイドをターゲットに用い、1つの成膜室で反応性ガス種又は流量を変えて反応性スパッタリングを行うことにより、互いに膜組成が異なる2種以上の膜が交互に積層された互層膜を形成することを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項5】 前記互層膜を形成する際、放電を停止させずにガス種をかえることで互層膜を形成する請求項4記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項6】 前記金属シリサイドは、モリブデンシリサイドである請求項4又は5記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路、CCD（電荷結合素子）、LCD（液晶表示素子）用カラーフィルタ、及び磁気ヘッド等の微細加工を行うフォトリソグラフィ工程に好適に用いられる位相シフトマスクブランク及びその製造方法に関し、特に、位相シフト膜によって露光波長の光の強度を減衰させることができるハーフトーン型の位相シフトマスクブランク及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】IC及びLSI等の半導体集積回路の製造をはじめとして、広範囲な用途に用いられているフォトリソグラフィ工程は、基本的には透光性基板上にクロムを主成分とした遮光膜を所定のパターンで形成したものである。近年では半導体集積回路の高集積化などの市場要求に伴ってパターンの微細化が急速に進み、これに対して露光波長の短波長化を図ることにより対応してきた。

【0003】しかしながら、露光波長の短波長化は解像度を改善する反面、焦点深度の減少を招き、プロセスの安定性が低下し、製品の歩留まりに悪影響を及ぼすという問題があった。

【0004】このような問題に対して、有効なパターン

転写法の一つとして、位相シフト法があり、微細パターンを転写するためのマスクとして位相シフトマスクが使用されている。

【0005】この位相シフトマスク（ハーフトーン型位相シフトマスク）は、例えば、図6（A）、（B）に示したように、基板1上に位相シフト膜2をパターン形成してなるもので、位相シフト膜の存在しない基板露出部（第1の光透過部）1aとマスク上のパターン部分を形成している位相シフター部（第2光透過部）2aとにおいて、両者を透過してくる光の位相差を図6（B）に示したように $180^\circ$ とすることで、パターン境界部分の光の干渉により、干渉した部分で光強度はゼロとなり、転写像のコントラストを向上させることができるものである。また、位相シフト法を用いることにより、必要な解像度を得る際の焦点深度を増大させることが可能となり、クロム膜等からなる一般的な露光パターンを持つ通常のマスクを用いた場合に比べて、解像度の改善と露光プロセスのマージンを向上させることが可能なものである。

【0006】上記位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過特性によって、完全透過型位相シフトマスクと、ハーフトーン型位相シフトマスクとに、実用的は大別することができる。完全透過型位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過率が基板と同等であり、露光波長に対し透明なマスクである。一方、ハーフトーン型位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過率が基板露出部の数%~数十%程度のものである。

【0007】図1にハーフトーン型位相シフトマスクブランク、図2にハーフトーン型位相シフトマスクの基本的な構造をそれぞれ示す。図1に示したハーフトーン型位相シフトマスクブランクは、露光光に対して透明な基板1上にハーフトーン型位相シフト膜2を形成したものである。また、図2に示したハーフトーン型位相シフトマスクは、上記シフト膜2をパターンニングして、マスク上のパターン部分を形成するハーフトーン型位相シフター部2aと、位相シフト膜が存在しない基板露出部1aを形成したものである。

【0008】ここで、位相シフター部2aを透過した露光光は基板露出部1aを透過した露光光に対して位相がシフトされる（図6（A）、（B）参照）。また、位相シフター部2aを透過した露光光が被転写基板上的レジストに対しては感光しない程度の光強度になるように、位相シフター部2aの透過率は設定されている。従って、位相シフター部2aは露光光を実質的に遮光する機能を有する。

【0009】上記ハーフトーン型位相シフトマスクとしては、構造が簡単な単層型のハーフトーン型位相シフトマスクが提案されており、このような単層型のハーフトーン型位相シフトマスクとして、モリブデンシリサイド酸化物（ $\text{MoSiO}_3$ ）、モリブデンシリサイド酸化窒化

物(MoS i ON)からなる位相シフト膜を有するものなどが提案されている(特開平7-140635号公報等)。

【0010】このような位相シフトマスクを作製する方法としては、位相シフトマスクブランクをリソグラフィによりパターン形成する方法が用いられる。このリソグラフィ法は、位相シフトマスクブランク上にレジストを塗布し、電子線又は紫外線により所望の部分のレジストを感光後に現像し、位相シフト膜表面を露出させた後、パターンニングされたレジスト膜をマスクとして所望の部分の位相シフト膜をエッチングして基板を露出させる。その後、レジスト膜を剥離することにより位相シフトマスクが得られるものである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】位相シフトマスクは、透明基板上に形成されたレジストパターンをマスクとしてドライエッチングで位相シフト膜をエッチングすることによって位相シフトパターンを設けたものである。この場合、位相シフト膜は、位相シフトマスク製造の工程における洗浄等の前処理又は洗浄液として使用される硫酸等の酸に弱く、この工程で位相シフト膜の光学定数が変化してしまうという問題がある。

【0012】本発明は上記問題点を改善するためになされたもので、耐薬品性を有する位相シフトマスクブランク及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、露光波長に対して透明な基板上に形成された位相シフトマスクブランクにおいて、上記位相シフト膜を金属、珪素、酸素及び窒素から選ばれる少なくとも1種を含む互いに膜組成が異なる2層以上の膜が交互に積層された互層膜とすることで薬品耐性が改善することを見出し、本発明をなすに至った。

【0014】即ち、本発明は、下記位相シフトマスクブランク及びその製造方法を提供する。

請求項1：透明基板上に位相シフト膜が形成された位相シフトマスクブランクにおいて、前記位相シフト膜は、金属、珪素、酸素及び窒素から選ばれる少なくとも1種を含む互いに膜組成が異なる2種以上の膜が交互に積層された互層膜よりなることを特徴とする位相シフトマスクブランク。

請求項2：前記位相シフト膜は、モリブデンシリサイドの窒化物とモリブデンシリサイドの酸化窒化物の互層膜である請求項1記載の位相シフトマスクブランク。

請求項3：前記互層膜を透過する露光光の位相を180±5度変換し、かつ、透過率が3～40%である請求項1又は2記載の位相シフトマスクブランク。

請求項4：透明基板上に位相シフト膜が形成された位相シフトマスクブランクの製造方法において、前記位相シ

フト膜として、金属シリサイドをターゲットに用い、1つの成膜室で反応性ガス種又は流量を変えて反応性スパッタリングを行うことにより、互いに膜組成が異なる2種以上の膜が交互に積層された互層膜を形成することを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法。

請求項5：前記互層膜を形成する際、放電を停止せずにガス種をかえることで互層膜を形成する請求項4記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

請求項6：前記金属シリサイドは、モリブデンシリサイドである請求項4又は5記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【0015】本発明によれば、位相シフトマスクブランクを作製するに当たり、金属、珪素、酸素及び窒素から選ばれる少なくとも1種を含む互いに組成の異なる2種以上の膜が交互に積層されてなる互層膜を形成することによって、マスク製造工程における洗浄の前処理又は洗浄液として使用される硫酸等に対する耐薬品性が改善され、製造プロセスの安定化が図られ、高品質な位相シフトマスクが得られ、更なる半導体集積回路の微細化、高集積化に十分対応することができるものである。

【0016】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の位相シフトマスクブランクは、図3に示したように、露光光が透過する基板1の上に金属と珪素と酸素と窒素から選ばれた少なくとも1種を含む互いに組成の異なる2種以上の膜が交互に積層されてなる互層膜(位相シフト膜)2を形成することを特徴とし、これにより、耐薬品性が優れた高品質な位相シフトマスクブランクを得ることができるものである。

【0017】具体的には、上記位相シフト膜は、Mo、Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr又はNi等の金属とシリコンと酸素と窒素から選ばれる少なくとも1種を含み、具体的にはモリブデンシリサイド酸化物(MoS i O)とモリブデンシリサイド窒化物(MoS i N)の互層膜、モリブデンシリサイド窒化物(MoS i N)とモリブデンシリサイド酸化窒化物(MoS i ON)の互層膜、モリブデンシリサイド酸化物(MoS i O)とモリブデンシリサイド酸化窒化物(MoS i ON)とモリブデンシリサイド窒化物(MoS i N)の互層膜等が挙げられる。特に、モリブデンシリサイド窒化物(MoS i N)とモリブデンシリサイド酸化窒化物(MoS i ON)の互層膜は、位相シフト膜の膜厚を薄くできる点で好ましい。さらに、位相シフト膜の最表面をモリブデンシリサイド窒化物(MoS i N)とした方が耐薬品性をさらに向上できる点から好ましい。

【0018】互層膜の1層の膜厚は、1層の膜厚が厚すぎると各層のエッチング速度の差から段差ができることもあるので、50nm以下、特に30nm以下であることが好ましい。

【0019】なお、互層膜は、合計で3～30層、特に5～20層程度の積層とすることが好ましく、また互層

膜の総厚さは50～200nm、特に50～150nmとすることが好ましい。

【0020】また、上記位相シフト膜は、露光光の位相を $180 \pm 5$ 度変換し、かつ、透過率が3～40%であることが好ましい。なお、上記透明基板は石英又は二酸化珪素を主成分とするものが好ましい。

【0021】本発明の位相シフト膜の成膜方法としては、反応性スパッタリング法が好ましく、この際スパッタリングターゲットとしては、金属シリサイドを用いる。膜の組成を一定に保つために、酸素、窒素のいずれか、又はこれらを組合せて添加した金属シリサイドを用いても良い。なお、金属としては、Mo、Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr又はNi等が挙げられるが、この中でモリブデン(Mo)が好ましい。

【0022】また、具体的な位相シフト膜の成膜方法としては、位相シフト膜を構成している層の数だけ成膜室を用意し、通過型成膜にしてもよいが、装置が大型化し、コスト高になるため、パッチ型又は枚葉型の装置で、スパッタリングガスを換えることによって互層膜を形成する方法が好ましい。特に、放電を停止してガス種又はスパッタリングガスの流量を変えると放電初期に発塵するため、発塵量が多くなり膜質を低下させる要因となるため、放電を停止せずに放電中にガス種又はスパッタリングガスの流量比を変更するのが好ましい。

【0023】スパッタリング方法としては、直流(DC)電源を用いたものでも、高周波(RF)電源を用いたものでもよく、またマグネトロンスパッタリング方式であっても、コンベンショナル方式であってもよい。

【0024】位相シフト膜を成膜する際のスパッタガスの組成は、アルゴン等の不活性ガスに酸素ガス、窒素ガス、各種酸化窒素ガス等を成膜される位相シフト膜が所望の組成及び膜応力を持つように、適宜に添加することにより成膜することができる。

【0025】なお、成膜される位相シフト膜の透過率を上げたい時には、膜中に酸素及び窒素が多く取り込まれるようにスパッタガスに添加する酸素や窒素を含むガスの量を増やす方法、スパッタリングターゲットに予め酸素や窒素を多く添加した金属シリサイドを用いる方法などにより調整することができる。

【0026】また、本発明において、図4に示したように、位相シフト膜2の上に、Cr系遮光膜3を設けるか、又は図5に示したように、Cr系遮光膜から反射を低減させるCr系反射防止膜4をCr系遮光膜3の上に形成することもできる。この場合、遮光膜又は反射防止膜としてはCrO、CrN、CrON、CrCON等のCr系膜を用いることが好ましい。

【0027】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0028】【実施例1】6"の角形石英基板上に3"のMoSi<sub>3</sub>をターゲットに用いて、放電中のガス圧0.3Pa、200W、成膜温度120℃で基板の上に1) ArとN<sub>2</sub>を流量比1:7で流してMoSiN膜を約10nm形成する。

2) ArとO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>を流量比1:1:6で流してMoSiON膜を約10nm形成する。1)と2)の成膜操作を放電を停止させずに交互に繰り返し行い、最後に1)を形成し、12層の位相差が180度となる位相シフトマスクブランクを作成した。作製された位相シフトマスクブランクを80℃の硫酸と過酸化水素水の混合液(混合比率1:4)に1時間加熱し、浸漬前後の透過率を測定し、その変化量から耐薬品性の評価をした。その透過率の変化量は0.05%であった。結果を表1に示す。なお、透過率の測定は、248nmの波長でレーザテック社製、MPM-248を用いた。

【0029】【比較例1】6"の角形石英基板上に3"のMoSi<sub>3</sub>をターゲットに用いて、スパッタリングガスとしてアルゴンと窒素と酸素を流量比1:1:6の混合ガスを用いて放電中のガス圧0.3Pa、200W、成膜温度120℃でMoSiON膜を約130nm成膜した。実施例1と同様に耐薬品性を調べた。その透過率の変化量は0.12%であった。結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

	透過率の変化量
実施例1	0.05%
比較例1	0.12%

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、金属、珪素、酸素及び窒素から選ばれる少なくとも1種を含む互いに組成の異なる2種以上の膜が交互に積層された互層膜を形成することによって、耐薬品性が改良された高品質の位相シフトマスクブランクを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る位相シフトマスクブランクの断面図である。

【図2】本発明の一実施例に係る位相シフトマスクの断面図である。

【図3】本発明の一実施例に係る位相シフトマスクブランクの断面図である。

【図4】本発明の他の実施例に係る位相シフトマスクブランクの断面図である。

【図5】本発明の別の実施例に係る位相シフトマスクブランクの断面図である。

【図6】(A)、(B)はハーフトーン型位相シフトマスクの原理を説明する図であり、(B)はX部の拡大図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 1a 基板露出部
- 2 位相シフト膜

(5)

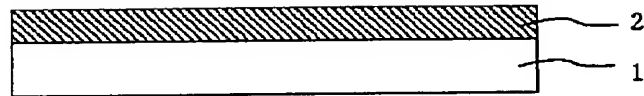
\* 2a 位相シフター部

3 遮光膜

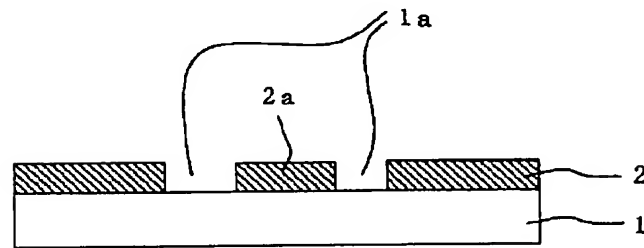
4 反射防止膜

\*

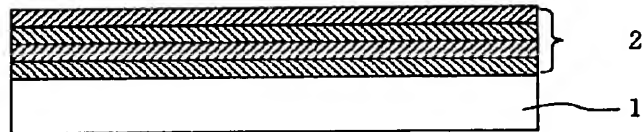
【図1】



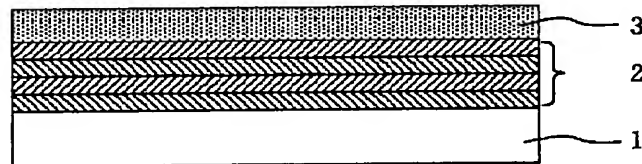
【図2】



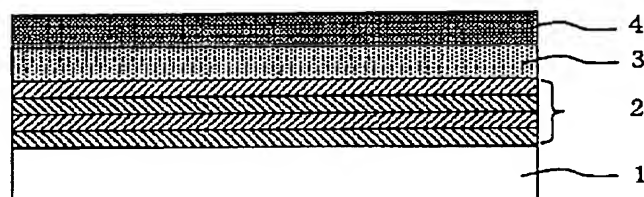
【図3】



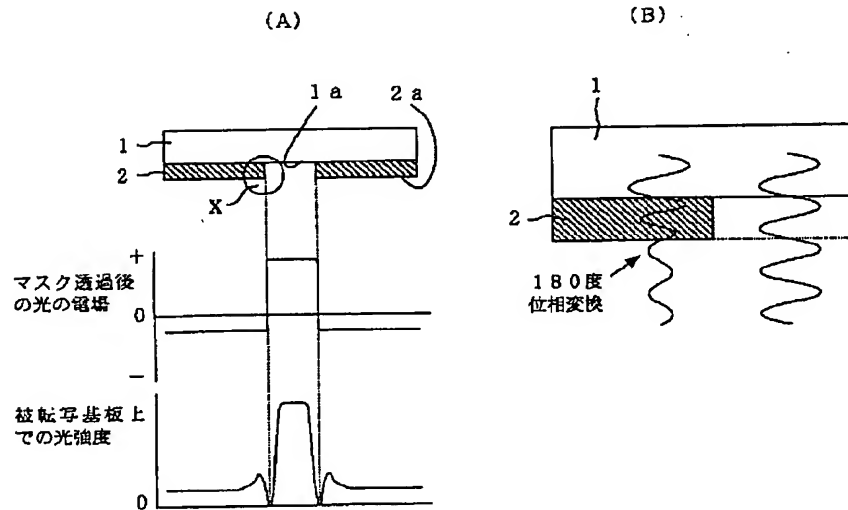
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 稲月 判臣  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究  
所内

(72)発明者 塚本 哲史  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究  
所内

(72)発明者 岡崎 智  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究  
所内

Fターム(参考) 2H095 BB03

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the phase shift mask blank characterized by two or more sorts of film containing at least one sort as which said phase shift film is chosen from a metal, silicon, oxygen, and nitrogen in the phase shift mask blank by which the phase shift film was formed on the transparence substrate with which film presentations differ mutually consisting of alternation-of-strata film by which the laminating was carried out by turns.

[Claim 2] Said phase shift film is a phase shift mask blank according to claim 1 which is the alternation-of-strata film of the nitride of molybdenum silicide, and the oxidization nitride of molybdenum silicide.

[Claim 3] The phase shift mask blank according to claim 1 or 2 whose transmission the phase of the exposure light which penetrates said alternation-of-strata film is changed 180\*\*5 times, and is 3 - 40%.

[Claim 4] The manufacture approach of the phase shift mask blank characterized by forming the alternation-of-strata film with which the laminating of two or more sorts of film with which film presentations differ mutually by using metal silicide for a target, changing a reactant type of gas or a flow rate as said phase shift film at one membrane formation room in the manufacture approach of a phase shift mask blank that the phase shift film was formed on the transparence substrate, and performing reactive sputtering was carried out by turns.

[Claim 5] The manufacture approach of the phase shift mask blank according to claim 4 which forms the alternation-of-strata film by changing a type of gas, without stopping discharge in case said alternation-of-strata film is formed.

[Claim 6] Said metal silicide is the manufacture approach of the phase shift mask blank according to claim 4 or 5 which is molybdenum silicide.

---

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the phase shift mask blank and its manufacture approach of the halftone mold which can attenuate the luminous intensity of exposure wavelength with the phase shift film especially about the phase shift mask blank used suitable for the photolithography process which performs micro processing, such as a semiconductor integrated circuit, CCD (charge-coupled device), a color filter for LCD (liquid crystal display component), and the magnetic head, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The photo mask used for wide range applications including manufacture of semiconductor integrated circuits, such as IC and LSI, forms fundamentally the light-shielding film which used chromium as the principal component by the predetermined pattern on a translucency substrate. In recent years, detailed-ization of a pattern progresses quickly with the commercial-scene demand of high integration of a semiconductor integrated circuit etc., and it has corresponded by attaining short wavelength-ization of exposure wavelength to this.

[0003] However, while short wavelength-ization of exposure wavelength had improved resolution, reduction in the depth of focus was caused, the stability of a process fell, and it had the problem of having a bad influence on the yield of a product.

[0004] To such a problem, as one of the effective pattern replica methods, there is a phase shift method and the phase shift mask is used as a mask for imprinting a detailed pattern.

[0005] This phase shift mask (halftone mold phase shift mask) For example, as shown in drawing 6 (A) and (B), it is that which carries out pattern formation of the phase shift film 2, and comes on a substrate 1. In substrate outcrop (1st light transmission section) 1a in which the phase shift film does not exist, and phase-shifter section (the 2nd light transmission section) 2a which forms the pattern part on a mask By making into 180 degrees phase contrast of the light which penetrates both, as shown in drawing 6 (B), by interference of the light of a pattern boundary part, optical reinforcement can serve as zero in the part in which it interfered, and the contrast of an imprint image can be raised. Moreover, compared with the case where the usual mask with the common exposure pattern which it becomes possible to increase the depth of focus at the time of obtaining required resolution by using a phase shift method, and consists of chromium film etc. is used, it is possible to raise an improvement of resolution and the margin of an exposure process.

[0006] A practical use target can divide roughly the above-mentioned phase shift mask into a full transparency mold phase shift mask and a halftone mold phase shift mask with the light transmission property of the phase-shifter section. The full transparency mold phase shift mask has the light transmittance of the phase-shifter section equivalent to a substrate, and is a transparent mask to exposure wavelength. On the other hand, the light transmittance of the phase-shifter section of a halftone mold phase shift mask is several % - about dozens of% of a substrate outcrop.

[0007] A halftone mold phase shift mask blank is shown in drawing 1, and the fundamental structure of a halftone mold phase shift mask is shown in drawing 2, respectively. The halftone mold phase shift mask blank shown in drawing 1 forms the halftone mold phase shift film 2 on the transparent substrate 1 to exposure light. Moreover, the halftone mold phase shift mask shown in drawing 2 carries out patterning of the above-mentioned shift film 2, and forms halftone mold phase shifter section 2a which forms the pattern part on a mask, and substrate outcrop 1a in which the phase shift film does not exist.

[0008] Here, a phase is shifted to the exposure light in which the exposure light which penetrated phase-shifter section 2a penetrated substrate outcrop 1a (refer to drawing 6 (A) and (B)). Moreover, the permeability of phase-shifter section 2a is set up so that it may become the optical reinforcement of extent which the exposure light which penetrated phase-shifter section 2a does not expose to the resist on a transferred substrate. Therefore, phase-shifter section 2a has the function which shades exposure light substantially.

[0009] As the above-mentioned halftone mold phase shift mask, the halftone mold phase shift mask of a monolayer mold with easy structure is proposed, and what has the phase shift film which consists of molybdenum silicide oxide (MoSiO) and a molybdenum silicide oxidation nitride (MoSiON) as a halftone mold phase shift mask of such a monolayer mold is proposed (JP,7-140635,A etc.).

[0010] As an approach of producing such a phase shift mask, the approach of carrying out pattern formation of the phase shift mask blank by the lithography method is used. After this lithography method applies a resist on a phase shift mask blank, it develops it after exposing the resist of a desired part by the electron ray or ultraviolet rays, and it exposes a phase shift film front face, it etches the phase shift film of a desired part by using as a mask the resist film by which patterning was carried out, and exposes a substrate. Then, a phase shift mask is obtained by exfoliating the resist film.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A phase shift mask prepares a phase shift pattern by etching the phase shift film by dry etching by using as a mask the resist pattern formed on the transparence substrate. In this case, the phase shift film has the problem that it will be weak in acids, such as a sulfuric acid used as pretreatment of washing in the process of phase shift mask manufacture etc., or a penetrant remover, and the optical constant of the phase shift film will change to them at this process.

[0012] This invention was made in order to improve the above-mentioned trouble, and it aims at offering the phase shift mask blank which has chemical resistance, and its manufacture approach.

[0013]

[The means for solving a technical problem and the gestalt of implementation of invention] In the phase shift mask blank formed on the transparent substrate to exposure wavelength as a result of repeating examination wholeheartedly, in order that this invention person may solve the above-mentioned technical problem It came to make a header and this invention for chemical resistance improving by considering as the alternation-of-strata film with which the laminating of the film more than two-layer [ containing at least one sort chosen from a metal, silicon, oxygen, and nitrogen in the above-mentioned phase shift film / from which a film presentation differs mutually ] was carried out by turns.

[0014] That is, this invention offers the following phase shift mask blank and its manufacture approach.

Claim 1: It is the phase shift mask blank characterized by two or more sorts of film containing at least one sort as which said phase shift film is chosen from a metal, silicon, oxygen, and nitrogen in the phase shift mask blank by which the phase shift film was formed on the transparence substrate with which film presentations differ mutually consisting of alternation-of-strata film by which the laminating was carried out by turns.

Claim 2: Said phase shift film is a phase shift mask blank according to claim 1 which is the alternation-of-strata film of the nitride of molybdenum silicide, and the oxidization nitride of molybdenum silicide.

Claim 3: The phase shift mask blank according to claim 1 or 2 whose transmission the phase of the exposure light which penetrates said alternation-of-strata film is changed 180\*\*5 times, and is 3 - 40%.

Claim 4 : In the manufacture approach of a phase shift mask blank that the phase shift film was formed on the transparence substrate By using metal silicide for a target, changing a reactant type of gas or a flow rate as said phase shift film, at one membrane formation room, and performing reactive sputtering The manufacture approach of the phase shift mask blank characterized by forming the alternation-of-strata film with which the laminating of two or more sorts of film with which film presentations differ mutually was carried out by turns.

Claim 5: The manufacture approach of the phase shift mask blank according to claim 4 which forms the alternation-of-strata film by changing a type of gas, without stopping discharge in case said alternation-of-strata film is formed.

Claim 6: Said metal silicide is the manufacture approach of the phase shift mask blank according to claim 4 or 5 which is molybdenum silicide.

[0015] By forming the alternation-of-strata film with which it comes by turns to carry out the laminating of two or more sorts of film containing at least one sort chosen from a metal, silicon, oxygen, and nitrogen with which presentations differ mutually in producing a phase shift mask blank according to

this invention The chemical resistance to the sulfuric acid used as pretreatment or the penetrant remover of washing in a mask production process is improved, stabilization of a manufacture process is attained, a quality phase shift mask is obtained, and it can respond to detailed-izing of the further semiconductor integrated circuit, and high integration enough.

[0016] Hereafter, lessons is taken from this invention and it explains in more detail. The phase shift mask blank of this invention is characterized by forming the alternation-of-strata film (phase shift film) 2 with which it comes by turns to carry out the laminating of two or more sorts of film containing at least one sort chosen from a metal, silicon, oxygen, and nitrogen with which presentations differ mutually on the substrate 1 which exposure light penetrates, as shown in drawing 3 . Thereby, the quality phase shift mask blank excellent in chemical resistance can be obtained.

[0017] The above-mentioned phase shift film specifically contains at least one sort chosen from a metal, silicon, oxygen, and nitrogen, such as Mo, Ti, Ta, Zr, Hf, Nb, V, Co, Cr, or nickel. Specifically The alternation-of-strata film of molybdenum silicide oxide (MoSiO) and a molybdenum silicide nitride (MoSiN), The alternation-of-strata film of a molybdenum silicide nitride (MoSiN) and a molybdenum silicide oxidation nitride (MoSiON), The alternation-of-strata film of molybdenum silicide oxide (MoSiO), a molybdenum silicide oxidization nitride (MoSiON), and a molybdenum silicide nitride (MoSiN) etc. is mentioned. Especially the alternation-of-strata film of a molybdenum silicide nitride (MoSiN) and a molybdenum silicide oxidation nitride (MoSiON) is desirable at the point which can make thickness of the phase shift film thin. Furthermore, the direction which used the outermost surface of the phase shift film as the molybdenum silicide nitride (MoSiN) is desirable from the point which can improve chemical resistance further.

[0018] Since it may be able to do a level difference from the difference of the etch rate of each class when the thickness of one layer of the alternation-of-strata film has the too thick thickness of one layer, it is desirable that it is especially 30nm or less 50nm or less.

[0019] In addition, as for especially the alternation-of-strata film, it is desirable to make 3-30 layers into the laminating of about 5-20 layers in total, and, as for especially the total thickness of the alternation-of-strata film, it is desirable to be referred to as 50-150nm 50-200nm.

[0020] Moreover, the above-mentioned phase shift film changes the phase of exposure light 180\*\*5 times, and it is desirable that permeability is 3 - 40%. In addition, as for the above-mentioned transparence substrate, what uses a quartz or a silicon dioxide as a principal component is desirable.

[0021] As the membrane formation approach of the phase shift film of this invention, a reactive-sputtering method is desirable and uses metal silicide as a sputtering target in this case. In order to keep a membranous presentation constant, oxygen, nitrogen, or the metal silicide added combining these may be used. In addition, as a metal, although Mo, Ti, Ta, Zr, Hf, Nb, V, Co, Cr, or nickel is mentioned, molybdenum (Mo) is desirable in this.

[0022] Moreover, although only the number of the layers which constitute the phase shift film may prepare a membrane formation room and may be made passage mold membrane formation as the membrane formation approach of the concrete phase shift film, since equipment is enlarged and it becomes cost quantity, it is equipment of a batch mold or a sheet mold, and the approach of forming the alternation-of-strata film is desirable by changing sputtering gas. Since it becomes the factor which the amount of raising dust increases and reduces membranous quality in order to carry out raising dust in early stages of discharge, if discharge is suspended and the flow rate of a type of gas or sputtering gas is changed especially, it is desirable to change the flow rate of a type of gas or sputtering gas during discharge, without suspending discharge.

[0023] What used the RF (RF) power source is sufficient also as the thing using the direct-current (DC) power source as the sputtering approach, it may be a magnetron sputtering method, or you may be conventional auction.

[0024] The presentation of the sputtering gas at the time of forming the phase shift film can be formed by adding suitably so that the phase shift film which has oxygen gas, nitrogen gas, various nitrogen oxide gas, etc. formed by inert gas, such as an argon, may have a desired presentation and membrane stress.

[0025] In addition, it can adjust to the approach of increasing the amount of the gas containing the oxygen added to sputtering gas so that many oxygen and nitrogen may be incorporated in the film, or nitrogen, and a sputtering target beforehand by the approach using the metal silicide which added many oxygen and nitrogen etc. to gather the permeability of the phase shift film formed.

[0026] Moreover, in this invention, as were shown in drawing 4 , and Cr system light-shielding film 3 is

formed on the phase shift film 2 or it was shown in drawing 5, Cr system antireflection film 4 which reduces reflection from Cr system light-shielding film can also be formed on Cr system light-shielding film 3. In this case, it is desirable to use Cr system film, such as CrO, CrN, CrON, and CrCON, as a light-shielding film or an antireflection film.

[0027]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0028] MoSi<sub>2.3</sub> of 3" is used for a target on the square shape quartz substrate of [example 1] 6", N<sub>2</sub> is passed by flow rate 1:7 as 1Ar on a substrate at 0.3Pa of gas pressure under discharge, 200W, and the membrane formation temperature of 120 degrees C, and about 10nm of MoSiN film is formed.

2) Pass Ar, and O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> by flow rate 1:1:6, and form about 10nm of MoSiON film. 1) and membrane formation actuation of 2 were performed repeatedly by turns, without stopping discharge, finally 1 was formed, and the phase shift mask blank from which the phase contrast of 12 layers becomes 180 degrees was created. The produced phase shift mask blank was heated for 1 hour into the mixed liquor (mixing ratio rate 1:4) of a 80-degree C sulfuric acid and hydrogen peroxide solution, the permeability before and behind immersion was measured, and chemical-resistant evaluation was carried out from the variation. The variation of the permeability was 0.05%. A result is shown in Table 1. In addition, measurement of permeability used laser tech company make and MPM-248 on the wavelength of 248nm.

[0029] MoSi<sub>2.3</sub> of 3" was used for the target on the square shape quartz substrate of [example 1 of comparison] 6", and about 130nm of MoSiON film was formed for an argon, nitrogen, and oxygen at 0.3Pa of gas pressure under discharge, 200W, and the membrane formation temperature of 120 degrees C, using the mixed gas of flow rate 1:1:6 as sputtering gas. Chemical resistance was investigated like the example 1. The variation of the permeability was 0.12%. A result is shown in Table 1.

[0030]

[Table 1]

	透過率の変化量
実施例 1	0.05%
比較例 1	0.12%

[0031]

[Effect of the Invention] According to this invention, the phase shift mask blank of high quality by which chemical resistance was improved can be offered by forming the alternation-of-strata film with which the laminating of two or more sorts of film containing at least one sort chosen from a metal, silicon, oxygen, and nitrogen with which presentations differ mutually was carried out by turns.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

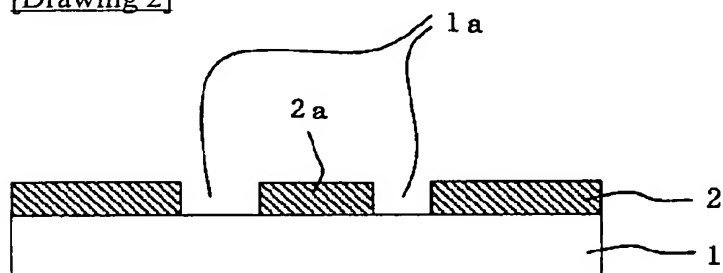
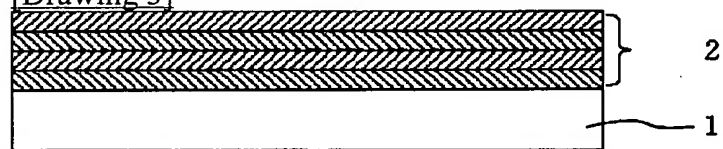
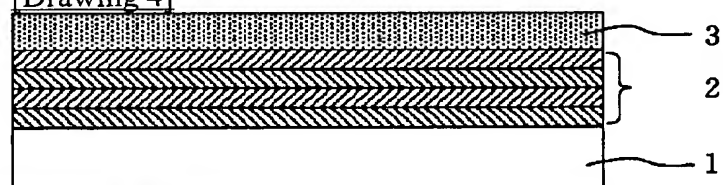
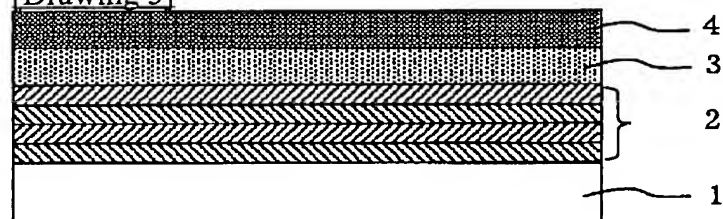
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

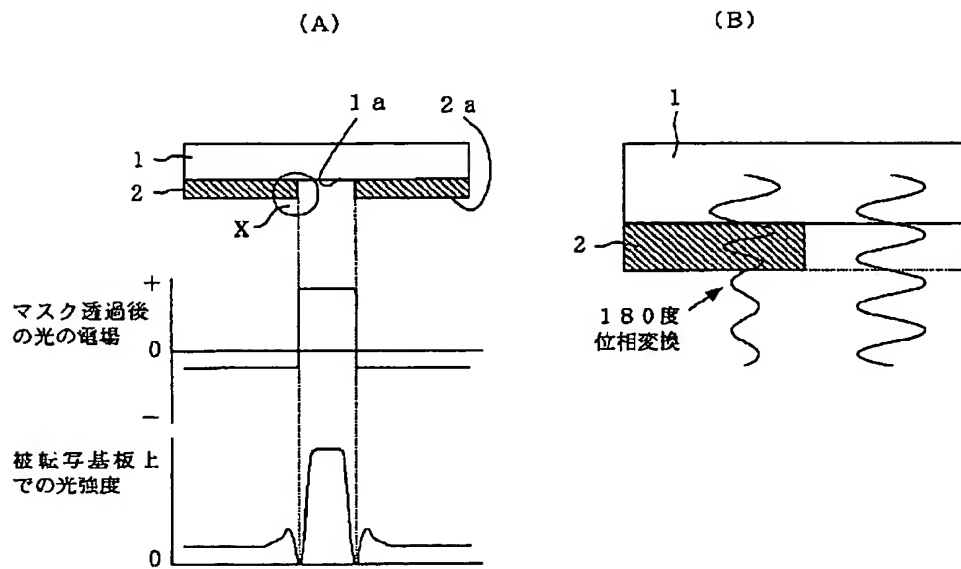
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]****[Drawing 2]****[Drawing 3]****[Drawing 4]****[Drawing 5]****[Drawing 6]**



[Translation done.]